

EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE NANOFLUIDOS PARA MEJORAMIENTO *IN-SITU* DEL CRUDO PESADO

Natalia Andrea Ospina Gómez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2015



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE NANOFLUIDOS PARA MEJORAMIENTO *IN-SITU* DEL CRUDO PESADO

Natalia Andrea Ospina Gómez

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería de Petróleos

Director (a):

PhD Farid Cortes Correa

Línea de Investigación:

Daño de Formación de Yacimientos

Grupo de Investigación:

Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2015

A mi familia,

Julian, Antonia, Tiberio y Petroraza.

Agradecimientos

A Farid Cortés, Director, profe y ante todo un gran amigo.

A José Edgar Patiño, Gerente de Investigación y Desarrollo Petroraza, gran amigo.

A todos los compañeros del laboratorio.

.

Resumen

Con las reservas de crudo en declinación, la industria energética había volcado su interés en los últimos 10 años en la reservas de yacimientos no convencionales, y con técnicas como el “hydro-fracking” había podido nivelar la reducción en la reservas mundiales de crudo. Pero debido a la caída de los precios internacionales, se hace cada vez más inviable la explotación de yacimientos no-convencionales como los shales, por los altos costos en la perforación, el completamiento y el fracturamiento hidráulico, que debe hacerse de manera obligada en estas formaciones tan apretadas. Entonces es ahí, donde nuevamente podemos ver que de manera positiva las reservas de crudos pesados y extra-pesados que han sido probadas como las mayores reservas existentes, pueden, ser la opción más viable si tenemos en cuenta que yacimientos extensos como los existentes en la faja del Orinoco, o en los llanos orientales de Colombia tienen reservas gigantes, que podrían ser explotadas con el uso de nuevas tecnologías, como la nano tecnología aplicada al recobro de crudos pesados, que cambian un paradigma existente desde el comienzo de la industria petrolera en el mundo.

Este paradigma siempre fue: como transportar estos crudos pesados y extra-pesados hasta los centros de procesamiento en las refinerías. Por eso de la mano con la nano-tecnología han podido desarrollarse de manera exitosa nano-catalizadores capaces de ser aplicados a nivel de yacimiento y que mejoran manera permanente los crudos pesados y extra-pesados, y hacen fácil su transporte a través de oleoductos.

En el presente trabajo se evaluaron diferentes nanomateriales y nanofluidos para el mejoramiento “*in-situ*” del crudo pesado, mediante técnicas de caracterización de materiales y pruebas a alta presión con la finalidad de estimar la cantidad de crudo que puede ser mejorado parcialmente con cambios básicamente en la disminución de temperaturas de crackeo de moléculas pesadas de hidrocarburos (asfáltenos).

Los resultados permiten describir el comportamiento del crudo posterior al proceso de adsorción y subsecuente catálisis mediante el uso de superficies activas en procesos

térmicos de inyección de vapor. Con este trabajo se busca darle una nueva aplicación a los nanomateriales y nanofluidos evaluando el impacto de la productividad debido al mejoramiento parcial de crudos pesados y extra pesados.

Palabras claves: Nanomateriales, Nanofluidos, materiales, catálisis, asfáltenos.

Abstract

With declining oil reserves, energy industry had turned its interest in the last 10 years in the reserves of unconventional reservoirs, and techniques such as hydro-fracking was able to level the reduction in global oil reserves. But due to the fall in international prices, it is becoming more viable exploitation of non-conventional reservoirs as shales, by high costs in drilling, completion and hydraulic fracturing, which must be done so in these so tight formations. So it is here, where we can again see that positively reserves of heavy crude and extra-heavy that have been tested as the largest existing reserves, may be the most viable option when you consider that large deposits such as those in the Orinoco belt, or in the eastern plains of Colombia have big reserves, which could be exploited with the use of new technologies such as nano technology applied to heavy oil recovery, which change an existing paradigm since the beginning of the oil industry the world.

This paradigm has always been: as transporting these heavy and extra-heavy oil to processing centers in refineries. So hand in hand with the nano-technology have been developed successfully nano-catalysts efficient of being applied at the level of deposit and improve permanently heavy and extra-heavy oil, and make transport easier through pipelines.

Nanomaterials and Nanofluids are assessed for improvement "in situ" heavy oil, using techniques of characterization of materials and high pressure tests to estimate the amount of oil that can be partially improved with changes basically decreasing temperatures cracking of molecules heavy hydrocarbons (asphaltenes).

A series of results that predict the behavior that crude would then expose active to be applied in thermal processes such as steam injection as an assistant to the catalyst surfaces is presented.

The objective of this work is search to give a new application to nanomaterials and Nanofluids evaluating the impact of productivity due to partial improvement of heavy oil

Keywords:. Nanomaterials , Nanofluids , materials , catalysis, asphaltenes.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas	XVI
Introducción	1
1. Generalidades	3
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo General	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
1.2 Justificación	3
1.3 Estado del arte	4
2. Marco Teórico.....	11
2.1 Catálisis	11
2.2 Catalizador	11
2.2.1 Propiedades de un Catalizador	11
2.2.2 Tipos de Catálisis.....	12
2.3 Hidrogenación Catalítica.....	12
2.4 Energía de activación	14
2.5 Adsorción.....	15
2.5.1 Modelos Cinéticos.....	17
3. Materiales y métodos de caracterización	18
3.1 Síntesis de nanopartículas.....	18
3.2 Caracterización.....	19
3.2.1 Tamaño de Partícula:	19
3.2.2 Área Superficial.....	21
3.2.3 Análisis Termogravimétrico TGA.....	21
4. Montaje experimental para estudios de mejoramiento “<i>in-situ</i>”.....	27
4.1 Prueba de mejoramiento en reactor	28
5. Resultados.....	31
5.1 Análisis SARA y gravedad °API	31
5.2 Análisis Elemental C-H	32
5.3 Análisis Reológico	32

6. Conclusiones y recomendaciones	35
6.1 Conclusiones.....	35
6.2 Recomendaciones.....	36
Bibliografía	37

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1 Reacción de Hidrogenación- Fuente Propia	14
Figura. 2 Diagrama de Cambios de Ea en presencia de un catalizador.-Fuente Ecured.	15
Figura 3. Tamaño de Partícula Equipo Vasco Particulate.	20
Figura 4. Área superficial BET. Equipo Gemini Micromeritics.	21
Figura 5. Curva termogravimetricas de asfáltenos crudo Dorcas TG	22
Figura 6. Curva termogravimetricas de asfáltenos crudo Dorcas DTG	23
Figura 7. Curva termogravimetricas nanos adsorbidas con asfáltenos crudo Dorcas TG	24
Figura 8. Curva termogravimetricas nanos adsorbidas con asfáltenos crudo Dorcas DTG	25
Figura 11. (a) Montaje experimental para determinar el mejoramiento in situ (b). Zoom de una nanopartícula dentro del crudo.(c) Proceso de hidrogenación en la superficie.....	28
Figura 12. Analisis SARA y gravedad API	32
Figura 13. Valores y % de cambio en la reducción de la viscosidad de las muestras de crudo a temperatura ambiente.....	33
Figura 14. Valores y % de cambio en la reducción de la viscosidad de las muestras de crudo a temperatura de línea de producción.....	33

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Modelos de correlación útiles para los diferentes tipo de isothermas y modelos cinéticos para determinar constantes cinéticas.	17
Tabla 2. Condiciones de la prueba y Caracterización del crudo.....	29
Tabla 3. Analisis elemental del crudo evaluado antes y despues del proceso de hidro craqueo catalitico.	32

Introducción

En la actualidad los yacimientos de crudos pesados y extra-pesados representan las mayores reservas de petróleo en el mundo[1] , sumado a las grandes reservas de arenas bituminosas en Canadá [2]. Estas reservas aunque siendo probada su existencia en volúmenes de billones de barriles, presentan bajos factores de recobro por su difícil extracción.[3] Aumentar el factor de recobro de estas reservas representaría un aumento de las reservas recuperables y constituiría un gran logro con un gran impacto especialmente en la economía de nuestro país. Para la extracción de crudo convencionales se cuenta con 3 técnicas identificadas claramente como lo son el recobro primario (energía natural del yacimiento) [4], el recobro secundario (inyección de agua o gases) [5] y recobro terciario (químicos, calor -vapor, espumas, CO₂) [6] . Sin embargo estas técnicas en Colombia han sido incipientes, pues no se obtiene un factor de recobro mayor al 19% [7].

Los crudos pesados presentan diferentes problemas desde su extracción hasta el transporte a refinería[8] , es por esto que surge la necesidad del investigar la selección del mejor método de recobro para los yacimientos desde de un estudio general que incorpore diversos factores tales como propiedades de los fluidos [9] , propiedades de la formación [10], mecánica de las rocas , tecnología de perforación [10] , opciones de terminación de pozos , e instalaciones de superficie [11]. Precisamente es allí en superficie donde las instalaciones se quedan cortas para el manejo del crudo pesado y es importante el mejoramiento “*in-situ*” el cual se pretende realizar el craqueo catalítico de las moléculas pesadas de hidrocarburos (asfáltenos) mediante la adición de Nanocatalizadores.[12].

Este tipo de tecnologías vienen tomando fuerza en la industria y actualmente se han evaluado en campos de crudo liviano[13] y crudo pesado como mejoradores de flujo [14] .Es por esto que el recobro con Nanofluidos aparece como una iniciativa atractiva y

novedosa por ser un método no convencional para los yacimientos de petróleo pesado y extra pesado

1.Generalidades

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Determinar la efectividad de la inyección de nanofluidos como una alternativa para la optimización del recobro mejorado para crudos pesados y extra pesados en formaciones productoras de hidrocarburos a partir del análisis de curvas termogravimetricas de viscosidad y de API antes y después del proceso.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar a través de métodos de caracterización de materiales las mejores Nanopartículas que puedan participar en el proceso de cracking de moléculas pesadas del crudo.
- Desarrollar una aplicación basada en nanofluidos para el mejoramiento del recobro en crudos pesados con la inyección de vapor como fuente térmica en el proceso de catálisis.

Evaluar la calidad del crudo antes y después del proceso de inyección de vapor asistido con nanofluidos para el mejoramiento parcial de crudo pesado.

1.2 Justificación

Los crudos pesados tienen propiedades reológicas que representan un reto para la explotación del yacimiento y el procesamiento del crudo. Por lo tanto, en este tipo de yacimientos es fundamental realizar estudios exhaustivos y profundos interacciones

superficie-fluido, y fluido-fluido a condiciones de alta temperatura y presión que permitan un mejor entendimiento de los fluidos de yacimiento y su comportamiento con el medio poroso.

Debido a que este tipo de crudo es castigado por su calidad es importante apuntar a desarrollar tecnologías viables que permitan darle un valor agregado a este tipo de fluidos para que puedan ser competitivos en el mercado. En este sentido surge la nanotecnología como un proceso atractivo técnica y económicamente para ser evaluado en los procesos térmicos de inyección de vapor asistido para un mejoramiento catalítico del crudo pesado y extra-pesado. Por lo tanto, en este proyecto de maestría, se evalúa el comportamiento de la adición de Nanofluidos en aplicaciones con inyección de vapor que permitan mejorar el crudo “*in-situ*” y analizar los cambios de presión y temperatura cómo influyen en este tipo de procesos en el yacimiento a diferentes etapas de la inyección.

Actualmente Ecopetrol y su grupo empresarial ha lanzado una campaña de exploración y perforación encontrando buenos resultados en diferentes pozos tales como Dorcas 1 y ha comprobado la presencia de extensos recursos de crudos extra-pesados en los bloques CPO-16 y CPO-17. Igualmente con la perforación del pozo Don Pedro Norte-1, en el Valle Superior del Magdalena también se tuvieron resultados positivos en cuanto a reservas de crudo pesado, lo que resulta interesante debido a que se observa un buen potencial para este tipo de tecnologías.

1.3 Estado del arte

La inyección cíclica de vapor (CSI), también llamado “Huff and Puff”, es un método de recuperación térmica que implica la inyección de vapor con el fin de calentar el yacimiento para lo cual se utiliza un pozo tanto como inyector y como productor [15], o por arreglos establecidos y un ciclo que consta de 3 etapas, inyección, remojo y producción, esta tecnología o etapas se repiten hasta la tecnología sea viable económicamente [16].

Trebolle et al. [17] realizó su trabajo sobre La Faja del Orinoco Venezuela donde se encuentra probablemente la mayor acumulación de petróleo sin explotar en el mundo.

Con una gravedad de 8.5 API se ha convertido en un objetivo importante para la industria del petróleo de los últimos años. En el año 1959 la Shell Oil Company se encontraba probando un proyecto piloto de inyección continua de vapor, por accidente sobrepaso la presión de sobrecarga y se suspendieron las operaciones de inyección de vapor [17] . El pozo mostró un aumento en la producción de 10 bbl/día a 100 bbl/día con un bajo corte de agua. Este descubrimiento condujo a lo que hoy se conoce como proceso de inyección cíclica de vapor o “huf and puff”, el cual sigue siendo utilizado en recobro térmico. Adams et al.[18] realizaron uno de los primeros estudios sobre inyección de vapor en campo, encontrando que después del 3 ciclo de inyección las curvas de declinación del pozo y las curvas de recobro del pozo disminuían en un 30%. Sin embargo, con la implementación de la (CSI) tenían un aumento de producción de 850 bbl/d a 3500 bbl/d. Además también hallaron la incidencia que tenía la completación de los pozos en el diseño de la estimulación de vapor como método de recuperación puesto que la mayoría de completamientos en los años 1970 presentaban fallas por el calentamiento y enfriamiento del yacimiento, al igual que Dietrik Wk et al. [19]

Pratts et al. [16] evaluaron esta tecnología en crudos pesados que comúnmente tienen propiedades reológicas desfavorables por su alto contenido de asfáltenos y resinas de alto peso molecular, que finalmente terminan afectando a todos los fluidos del yacimiento. Además, los asfáltenos pueden ser adsorbidos por la superficie de la roca alterando la mojabilidad del yacimiento, lo que se traduce en bajas tasas de recobro.

EL objetivo principal de la aplicación de la CSI [20], al igual que otros métodos EOR [21], es reducir el aceite residual utilizando como mecanismo principal la reducción de la viscosidad. Además, durante CSI ocurren numerosas reacciones químicas que forman principalmente componentes gaseosos tales como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, e hidrógeno [22] . Hongfu et al., en 2002 estudiaron el comportamiento de estas reacciones químicas encontrando una reducción en la viscosidad del crudo pesado entre 28 y 42% después de CSI. Además esta reducción en la viscosidad estaba dada por el cambio composicional en el crudo puesto que obtenían aumentos en la cantidad de los saturados y aromáticos mientras que la resina y los asfáltenos disminuían.

Sin embargo en las últimas décadas se han iniciado investigaciones que van más allá de disminuir la viscosidad y aumentar el factor de recobro[23] Shah et al. [23] realizaron un resumen sobre las técnicas más utilizadas para el recobro de crudo pesado, empezando como un tema relevante el tema del upgrading como un reto para la industria. Estas recientes investigaciones consisten en el mejoramiento “*in-situ*” de la fracción pesada [24], [25] Pereira et al. [26] estudiaron el proceso de aquatermolisis Hang and Luo et al. [27] trabajaron en el mejoramiento del crudo mediante la inyección de solventes al yacimiento como reductores de viscosidad. Para probar la aplicabilidad de los nanocatalizadores inyectándolos de manera continua, construyeron un modelo para simular los principales elementos del SAGD y el comportamiento del transporte de estos nanocatalizadores multimetálicos en una columna de lecho empaquetado. Los autores encontraron que la propagación de los nanocatalizadores en arenas de porosidad media es factible bajo presiones y temperaturas del proceso SAGD, en ausencia de vapor. Dependiendo de las condiciones experimentales y propiedades de la superficie, el porcentaje de nanocatalizadores inyectadas fueron retenidos en el interior del medio. Además, importante anotar que en la prueba no se observaron taponamientos ni reducciones de la permeabilidad.

Recientemente, las investigaciones están enfocadas en el uso de nanopartículas que puedan ayudar en este mejoramiento. Las nanopartículas poseen características especiales para ayudar en los procesos EOR, en este sentido Mokrys et al. [28] han estudiado el tamaño y la capacidad de reacción de su superficie. Hallando que a menor tamaño se obtiene áreas más grandes para los procesos de catálisis definiendo el tamaño nanométrico entre 1 y 100nm para nanopartículas por ejemplo de fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono, y una variedad de óxidos poliméricos, y óxidos metálicos.. Debido a su estructura de tamaño nanométrico, los nanomateriales tienen grandes áreas superficiales específicas que conducen a un aumento en la proporción de átomos en la superficie de la partícula. En este sentido, Cortés et al. [29] llamaron a la combinación de Fluidos y nanopartículas fluidos inteligentes puesto que podrían ser diseñados de acuerdo a las necesidades a tratar en yacimiento. Sin embargo el uso de nanopartículas y nanofluidos para la reducción de la viscosidad ha sido poco estudiado, los principales aportes se han hecho en aplicaciones a nivel laboratorio en Canadá y en Colombia. Nassar & Pereira [12] estudiaron el comportamiento de Nanopartículas de Fe,

Ni, Co en procesos de inyección de vapor utilizando termobalanzas para analizar el comportamiento de la fracción pesada. Sin embargo estas pruebas son realizadas a presión atmosférica lo que no permite simular condiciones de yacimiento. Luego los autores Pereira et al [26] y Nassar et al.[30] continuaron los estudios para experimentar la inyección de agua como donador de Hidrogeno encontrando que los nanocatalizadores favorecen el proceso de mejoramiento del crudo y disminuyen en 25% las temperaturas necesarias para el crackeo de los asfáltenos.

Hamedi et al [31], estudiaron el efecto de micro (hierro y cobre) y de tamaño nanométrico de partículas metálicas para la reducción de la viscosidad del crudo pesado. Las pruebas de reducción de la viscosidad se realizaron mediante la adición de 0,1, 0,5 y 1% en peso del material a aceite pesado (14,7 API) a 298, 323 y 353K usando un reómetro rotacional. Los autores encontraron que, en general, se logró la mayor reducción de la adición de 0,1% en peso de las partículas. Sin embargo, el porcentaje de reducción de la viscosidad no era mayor que 9.5% y se logró mediante la adición de 0,1% en peso de partículas de tamaño micro de cobre.

Recientemente, algunos investigadores como Greff et al. [32] han investigado la reducción de la viscosidad. con diferentes partículas metálicas de tamaño nanométrico (Fe, Fe (III), óxido de Cu) utilizándolo como catalizadores en concentraciones que varían de 0,1% en peso a 1% en peso. Luego calientan y mantienen a una temperatura de 200 °C usando microondas durante un periodo de 5 horas. Encuentran que obtiene reducciones de viscosidades de hasta el 35%. Los autores concluyeron que nanofluidos basados en estos metales disminuían la cantidad de asfáltenos e incrementaban la cantidad de saturados. Hendraningrat L, et al. [33] investigo el efecto del uso de nanopartículas metálicas para la reducción de la viscosidad del crudo pesado *In-situ* cuando se llevan a cabo métodos de inducción y aquatermolysis

El autor estudio varios compuestos de nanopartículas metálicas con diferentes conductividades térmicas: se utilizó Cu, Zn, Ni y Fe, en bitumen de Athabasca. Estas nanopartículas se caracterizan bajo el microscopio electrónico de barrido y sus compuestos se identifican por espectroscopia de rayos X (EDX) análisis de dispersión de energía. Luego estos métodos se comparan para identificar su eficiencia encontrando grandes cambios en viscosidades mediante el uso de los catalizadores.

Franco et al.[34] realizaron un estudio experimental para analizar el efecto de las nanopartículas sobre asfaltenos adsorción, y el retraso o la inhibición de la deposición de una precipitación de estos compuestos asfálticos a condiciones de yacimiento. encontraron que las nanopartículas que favorecen isotermas de Langmuir de tipo I son buenos candidatos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos en la superficie de la roca. Sólo las nanopartículas que se adsorben fuertemente a los compuestos más polares son capaces de neutralizar las fuerzas polares que se mantienen activos durante la adsorción débil para causar la adsorción multi-capa.

La inyección de Nanoparticulas en medios porosos mostró una inhibición en la aglomeración, la precipitación y la deposición de asfaltenos en las superficies de la roca. Además, el tratamiento con nanopartículas demostró una mayor perdurabilidad en el sistema. Las nanopartículas fueron capaces de restaurar la producción y condujeron a mejoras en la recuperación debido a su capacidad para adsorber y estabilizar el contenido de asfaltenos como investigaron los autores Ruiz et al.[35].

En otro estudio, Giraldo et al. [36] estudió la eficiencia de nanofluidos con alúmina en la alteración de la mojabilidad de núcleos. Se utilizaron cinco nanofluidos con diferente concentración de partículas que van desde 100 mg / L a 10.000 mg / L, y se prepararon mediante la dispersión de las nanopartículas de alúmina en un agente tensoactivo comercial. Se realizaron pruebas de ángulo de contacto y pruebas de imbibición.

Se encontró que los nanofluidos podrían alterar significativamente la humectabilidad de la roca. Conjuntamente también realizaron pruebas de desplazamiento en núcleos mediante la inyección de un nanofluido en un empaque de arena. El tratamiento fue eficaz en la alteración de la humectabilidad cambiando a una condición fuertemente humectable al agua.

Zabala et al. [14] estudio la evaluación del efecto en la movilidad y la humectabilidad de un nanofluido base aceite a través de un medio poroso de dos campos de crudo pesado colombianos, Chichimene y Castilla, a temperatura y presiones de yacimiento (Chichimene: 210 ° F; Castilla: 188 ° F- Chichimene: 3002 psi; Castilla: 2495 psi). Con el fin de seleccionar el mejor diseño de nanopartículas, se realizaron las isotermas de adsorción de los asfaltenos en dos tipos diferentes de nanopartículas. Los resultados mostraron una reducción viscosidades de aceite de hasta 99% para Chichimene y hasta del 98% para Castilla. Para cada tipo de crudo, se realizó un desplazamiento en un

núcleo mediante la inyección de Nanofluidos a las condiciones del yacimiento. En este trabajo se logró que el uso de Nanofluidos aumentara el recobro de aceite como resultado de la inhibición de la adsorción de los asfáltenos en la superficie de la roca, la reducción de la viscosidad, y la efectiva restauración de humectabilidad del núcleo. Además, este trabajo pasó de ser experimental en el laboratorio a una inyección de campo en el pozo Chichimene-39 de crudo pesado donde se muestra un incremento de 82,5 bbl/d con respecto a la línea base.

Este estudio tiene como objetivo analizar el efecto de un Nanofluido fabricado con nanopartículas las cuales ya se encuentran patentadas [WO2013183004 A2](#) sobre un crudo pesado proveniente de crudos de campos Colombianos. Esto con el fin de evaluar un nanofluido que contribuya en el proceso de inyección de vapor, no solo aumentado el factor de recobro sino entregando un crudo de mejor calidad (API).

2.Marco Teórico

2.1 Catálisis

La catálisis se define como la habilidad que tenga una sustancia para activar solo por contacto la afinidad de dos reactivos para originar una reacción que de otra forma no tendría lugar[37]. La catálisis puede considerarse como uno de los aportes más grandes a la química del siglo pasado puesto que sin ella no podrían realizarse la mayoría de procesos de energía en la industria del petróleo tales como la refinación del crudo.

2.2 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, disminuyendo la energía de activación sin consumirse en la reacción.

2.2.1 Propiedades de un Catalizador

Para que un catalizador realice la función de acelerar la reacción debe cumplir por lo menos con las siguientes características.

- actividad: que garantice una velocidad de reacción con propiedades de área superficial adecuada para la reacción y disminución de la E_a .
- selectividad: es decir que minimiza los productos secundarios y favorece la formación de un grupo funcional frente a otros[23].

2.2.2 Tipos de Catálisis

2.2.2.1 Catálisis Homogénea: esta se da lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase sea líquida o sea gaseosa. El catalizador actúa cambiando el mecanismo de reacción es decir se combina con alguno de los reactivos para formar una interfase inestable dando lugar a la formación de los productos.

La principal desventaja es que es difícil recuperar de nuevo el catalizador.

2.2.2.2 Catálisis Heterogénea: este tipo de catálisis se presenta sobre una superficie sólida como catalizador mientras que las sustancias reaccionan químicamente estando en fase líquida o gaseosa. En este tipo de catálisis los catalizadores son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en la superficie, consiguiendo mayor área de contacto entre los reactivos, o simplemente debilitando los enlaces disminuyendo la energía de activación. [38]

Los productos de la catálisis abandonan el catalizador cuando se forman y este queda libre para seguir actuando.

Este tipo de catálisis es la que se despliega con la adición de nanopartículas, es por esto que el área superficial juega un papel decisivo en la capacidad para disminuir la energía de activación.

2.3 Hidrogenación Catalítica.

Las reacciones de hidrogenación normalmente son exotérmicas, pero no ocurren espontáneamente debido a que las energías de activación son altas. El solo calentar no puede suministrar la energía necesaria para que las moléculas alcancen el estado de transición; sin embargo, la reacción puede ocurrir gradualmente cuando se añade un catalizador.[39]

Las Nanopartículas metálicas adsorbida sobre soportes inertes e insolubles se usan a menudo como catalizadores en una hidrogenación. El metal que se escoge depende del compuesto a reducir y de las condiciones de la hidrogenación[40].

Un catalizador facilita el curso de una reacción de hidrogenación puesto que las moléculas de hidrogeno primero se adsorben sobre la superficie metálica, luego se rompen los enlaces π H_2 y después se forman enlaces con el metal de la nanopartícula. El crudo para reaccionar también se adsorbe sobre la superficie metálica, con sus enlaces π interaccionando con los orbitales vacíos del metal. [39] La molécula del crudo se mueve alrededor de la superficie hasta que choca con un átomo de hidrogeno enlazado al metal, sufre la reacción y después se desprende del metal como producto hidrogenado.

La hidrogenación consiste en síntesis en la adición química de moléculas de hidrógeno a un hidrocarburo en presencia de un catalizador, para el caso de hidrogenación de este estudio se añaden moléculas de hidrógeno a una molécula no saturada en relación al hidrógeno. Las molécula resultantes deberán ser estables y por ende el crudo tomara una viscosidad menor y los asfáltenos no volverán agregarse.

Para catálisis con nanopartículas sólidas la teoría más aceptada es el mecanismo de Horiuti-Polanyi, [41] el cual consiste básicamente en dividir la molécula de hidrógeno en la superficie del metal.[42], formar un enlace coordinado π con el metal, Adicionar de manera reversible un átomo de hidrógeno y por último la adición irreversible del segundo átomo de hidrógeno

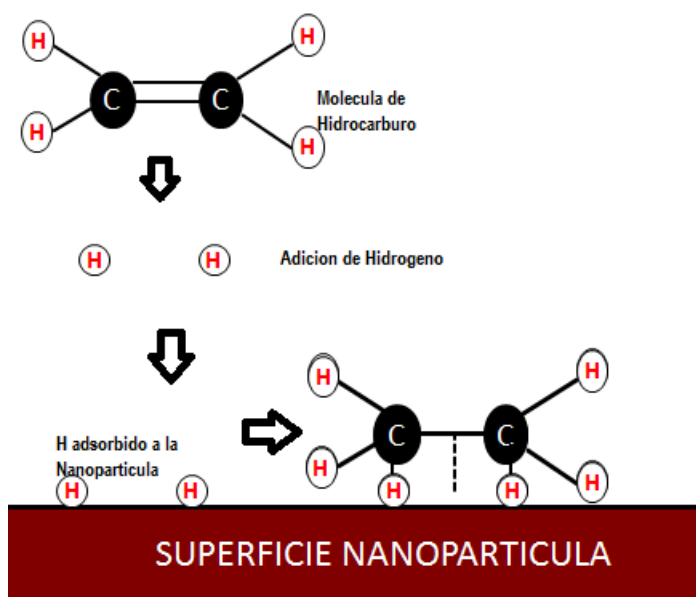


Figura 1 Reacción de Hidrogenación- Fuente Propia

La Hidrogenación catalítica es una técnica útil para la adición de H_2 a dobles enlaces carbono-carbono y triples y/o a un núcleo aromático. Cabe anotar que el mejoramiento que pretende realizarse al crudo mediante esta técnica es parcial y nunca alcanzara a todas las moléculas del yacimiento.

Es decir el efecto total de catalizador es suministrar una superficie sobre la cual la reacción pueda ocurrir y debilitar los enlaces H_2 y así mismo los enlaces del crudo a tratar. Como resultado tenemos una disminución en la energía de activación para la reacción.[37]

2.4 Energía de activación

La energía de activación es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. La energía de activación representa la energía promedio que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción.[43] Es decir se puede relacionar la constante de velocidad con la temperatura a partir de la Ecuación de Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Donde

- k= constante cinética
- A= factor de frecuencia
- E_a= Energía de activación
- R= constante universal de los gases
- T= Temperatura

La ecuación es de mucha utilidad para el estudio de reacciones químicas elementales, con esta ecuación Arrhenius encontró que durante el curso de una reacción las moléculas de reactivos se activan por colisiones mutuas y que existe un equilibrio entre las moléculas en el estado basal y las activadas.[37]

Es decir con la adición de Nanocatalizadores a reacciones químicas lo que podemos obtener es una disminución de ese requerimiento energético para llegar a tener la reacción que deseamos.

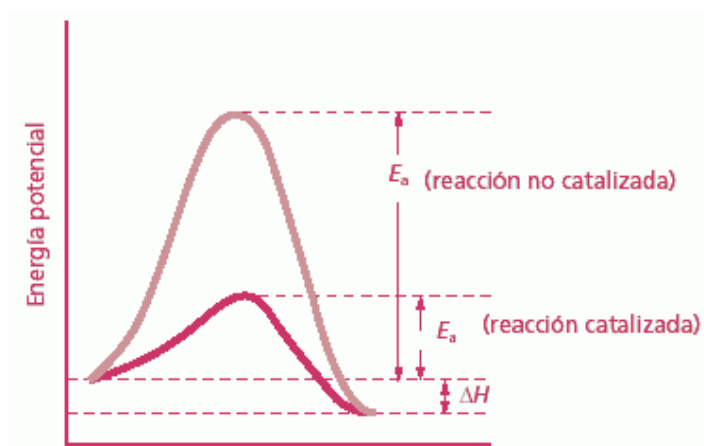


Figura. 2 Diagrama de Cambios de E_a en presencia de un catalizador.-Fuente Ecured.

2.5 Adsorción

Para que ocurra el efecto de una nanopartícula en una reacción química es decir para proporcionar una disminución en la energía de activación es necesario que los Nanocatalizadores sufran procesos de adsorción ya sea con el crudo o con la roca presente en el yacimiento.

La Adsorción según la IUPAC se define como el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial [44], la adsorción es el proceso mediante el cual un sólido es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con ellas. De la forma como estas interactúan podemos hablar de Fisisorción o Quimisorción. La quimisorción es concretamente importante en la catálisis heterogénea debido a que la adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. Para modelar estos comportamientos se utilizan las Isotermas de Adsorción. Las isotermas de adsorción muestran la relación entre la concentración inicial de adsorbato (C_o) y la cantidad adsorbida en el equilibrio (N_{eq}) contenida en un material o muestra, a una temperatura y presión constante. La cantidad adsorbida se determina mediante la siguiente expresión:

$$N_{ads} = \frac{C_o - C}{w} V \quad (2)$$

Donde N_{ads} es la cantidad adsorbida, C_o es la concentración inicial de adsorbato, w es la masa de adsorbente y V es el volumen del sistema.

Esta relación ha sido ampliamente estudiada, de manera que logra una descripción matemática del proceso y es así que se han propuesto diversas ecuaciones, entre las que encontramos los modelos de predicción y modelos de correlación. La principal diferencia radica en que el primero puede predecir las isotermas a cualquier temperatura, siempre y cuando se tenga una isoterma experimental; mientras los segundos describen la tendencia de una isoterma experimental a una temperatura fija.

El proceso de adsorción es considerado uno de los fenómenos naturales de superficie más relevantes de la actividad humana. [45] Es por medio de la adsorción que se logra la captura de especies de manera selectiva; la refrigeración por adsorción mediante energía solar o combustibles no convencionales y para el almacenamiento de sustancias como el hidrógeno y metano, entre otras. Esta teoría sobre el fenómeno de adsorción fue desarrollada por Langmuir [46] quien consideró que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula.

No hay interacción laterales entre las moléculas adsorbidas y el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de la superficie cubierta.

2.5.1 Modelos Cinéticos

La cinética de adsorción puede ajustarse a diferentes modelos, con el fin de determinar constantes cinéticas y comportamientos de acuerdo al adsorbente y adsorbato.

En la siguiente tabla se encuentra un resumen de las ecuaciones correspondientes a los diferentes modelos presentes en la literatura para predecir y correlacionar los diferentes tipos de isothermas, junto con los modelos cinéticos útiles para determinar constantes cinéticas y comportamientos de acuerdo al adsorbente y adsorbato.

Modelo de Freundlich	$N_{ads} = K_F C^{1/n}$
Modelo de Langmuir	$N_{ads} = N_{ads,max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$
Modelos Cinéticos	
	Modelo de pseudo primer orden
	$\frac{dN_{ads}}{dt} = k_1 (N_{eq} - N_{ads})$
	Modelo de pseudo segundo orden
	$\frac{dN_{ads}}{dt} = k_2 (N_{eq} - N_{ads})^2$

Tabla 1 Modelos de correlación útiles para los diferentes tipo de isothermas y modelos cinéticos para determinar constantes cinéticas.

Para este estudio se construyeron isothermas de adsorción con el objetivo de verificar si el material efectivamente si podía adsorber a la superficie del crudo para la desagregación de las moléculas de asfáltenos.

3. Materiales y métodos de caracterización

En este capítulo se presentan el estudio necesario que se realiza para determinar las propiedades adecuadas en un material como candidato a la catálisis por medio de pruebas de caracterización de materiales.

3.1 Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis del nanomaterial se realizó a través del método Sol-Gel [47] [48]. El cual consiste en un proceso químico en fase húmeda utilizado comúnmente para la fabricación de nanopartículas (normalmente óxidos metálicos) [29]. El método como tal consiste en:

- Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor (Silicato de sodio). Los precursores característicos del proceso sol gel con los alcoxidos metálicos y los cloruros metálicos que sufren varias reacciones de hidrolisis y poli condensación para formar una solución coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel [49]
- La hidrolisis para la formación de gel se realiza en presencia de alcohol (etanol) ya que la concentración de los alcoxidos son muy sensibles a la humedad puesto que se descomponen muy fácilmente ante la presencia de la humedad.
- Un gel se crea cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado por la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido se convierta en una aglomeración compacta.[47]
- Por último se deshidrata la solución para obtener un material sólido, este se le realiza un proceso térmico en una mufla y se macera. Este método se puede combinar con una corriente de gas para obtener mejores tamaños.[48]

Con las nanopartículas sintetizadas, se dopan con un óxido metálico,. Con el fin de evitar la sinterización o agregación de las partículas se sonicaron durante un periodo de 2 horas. Este proceso consiste en generar ondas de ultra sonido que actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de poner a chocar cualquier material que contenga cargas eléctricas y así las partículas quedan totalmente definidas y no tienden aglomerarse.

Estos materiales soportados sobre otros son los que utilizaremos para los proceso de catálisis.

La impregnación se realizó llenando los poros del soporte con una solución de óxido de aluminio conocida y en exceso para después de 2 horas removerlo por evaporación. Este método es sencillo y económico y es utilizado comúnmente en la industria de los catalizadores.[48]

En seguida se procede con el ensamblaje del fluido para obtener así un Nanofluido con características especiales y que ayuden en el proceso de inyección de vapor, para este caso se utilizaron solventes aromáticos que se acoplaron a las nanopartículas mediante agitación a 1000rpm por 4 horas. [50]

3.2 Caracterización.

Para la caracterización del nanomaterial se realiza sin la adición del fluido, es decir el material nanoparticulado se encuentra en estado sólido, donde se obtuvieron los siguientes resultados:

3.2.1 Tamaño de Partícula:

La caracterización del tamaño de la nanopartícula se hizo a través del equipo “Particulate Vasco”, mediante la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) [51], que combina la detección de luz retrodispersada y la capacidad para controlar el espesor de la muestra utilizando la Relación de Einstein de la teoría cinética [52] . Esto permite realizar mediciones muy precisas incluso en dispersiones concentradas y en muestras oscuras como hidrocarburos.

Este equipo tiene la ventaja de tomar medidas con las partículas en suspensión en cualquier medio líquido. Con otras técnicas estas medidas serían con la partícula en reposo y sería muy complejo realizar estadísticas confiables sobre la medida. Debido a que la medida se realizó en un medio acuoso es necesario conocer el índice de refracción tanto del medio como de la nanopartícula[51].

. Las nanopartículas, son adicionadas al fluido base para este caso el solvente aromático luego son sometidas a sonicación durante 20 min con el fin de evitar la sinterización. Un volumen del nanofluido aprox de 2 ml es llevado a la celda de medición. Tanto el índice de refracción del material nanoparticulado como el del fluido base es necesario para realizar la medición siendo 1.33 para las nanopartículas y 1.50 para el Tolueno. El equipo con los datos de índice de refracción y mediante la ecuación de Stokes- Einstein para movimiento browniano junto con un método estadístico cuantifica los tamaños de las partículas y la distribución de tamaños, el tamaño promedio de las nanopartículas fue de 87-117 nm,

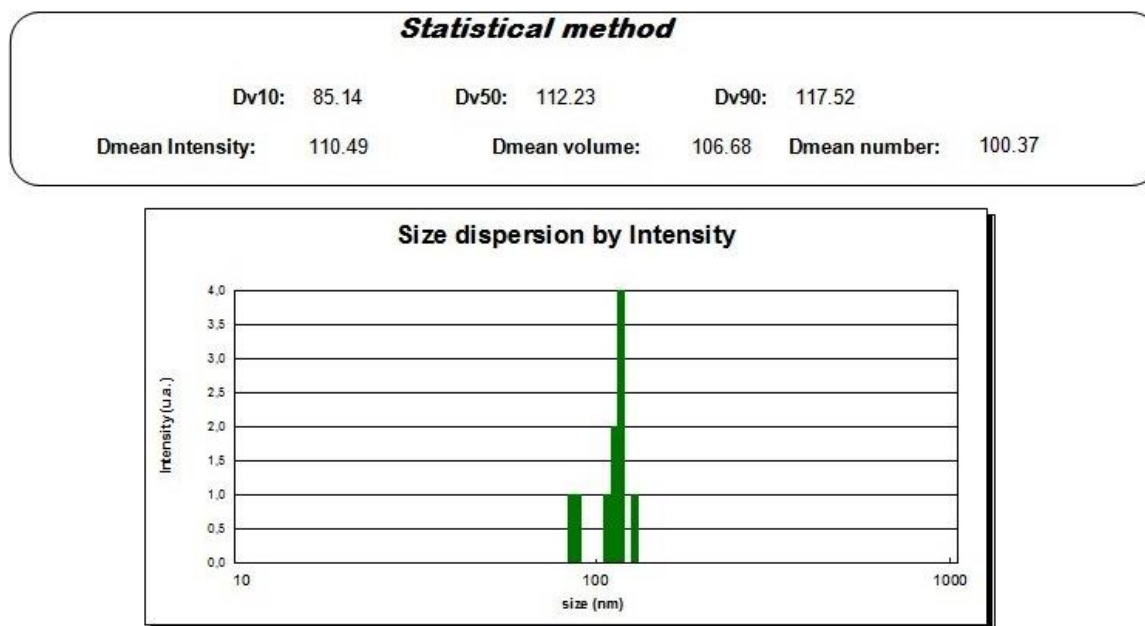


Figura 3. Tamaño de Partícula Equipo Vasco Particulate.

3.2.2 Área Superficial.

El área se evaluó en el equipo “GEMINI Micromeritics”, el cual determina de manera precisa el área superficial BET mediante los métodos de un solo punto o de multipuntos y/o de Langmuir. Esta es una técnica volumétrica estática que permite adsorción de gas nitrógeno a temperatura a 77K en un modo de flujo dinámico. El procedimiento consiste básicamente en poner una muestra de 0,5 gr de nanopartículas a desgasificar durante toda la noche a 413 K bajo un vacío de (6-10 mbar) con el fin de remover los contaminantes de la superficie de los poros. La cuantificación de este gas adsorbido necesario para formar la monocapa y el área que ocupa cada una de estas moléculas de gas adsorbidas permite determinar el área total de la muestra. Todos los puntos adquiridos por el equipo es utilizado en el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con el fin de determinar el área superficial BET[53]

BET Surface Area Report		
BET Surface Area: $325.9016 \pm 4.9517 \text{ m}^2/\text{g}$		
Slope: $0.013431 \pm 0.000200 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$		
Y-Intercept: $-0.000074 \pm 0.000033 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$		
C: -181.027014		
Qm: $74.8649 \text{ cm}^3/\text{g STP}$		
Correlation Coefficient: 0.9992227		
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2		
Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(Po/P - 1)]$
0.051256345	81.4785	0.000663
0.076174792	85.3134	0.000967
0.101178951	88.3537	0.001274
0.126175274	90.7457	0.001591
0.150867569	92.8186	0.001914
0.175797297	94.7413	0.002251
0.200815232	96.5153	0.002603
0.225926914	98.2583	0.002970
0.250924188	99.8079	0.003356

Figura 4. Área superficial BET. Equipo Gemini Micromeritics.

3.2.3 Análisis Termogravimétrico TGA.

Para evaluar la capacidad de craquear a los asfáltenos se realizaron pruebas Termogravimétricas (TG) que consisten en la medida de peso de una muestra frente al

tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. [54]

El equipo utilizado en TG es una termobalanza “T A Instruments Q 500” acoplado con un equipo de FTIR (índice de transformada de Fourier). con una tasa de calentamiento de 20°C/min. El experimento se llevó a cabo entre 212°F hasta 932°F Esta prueba se realizó en presencia y ausencia de las nanoparticulas de allí se obtuvieron los termogramas o curvas termogravimetricas para identificar la pérdida de peso, también se presentan las curva DTG, que corresponden a la primera derivada de la curva TG frente al t o a la T, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las T inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. [55]

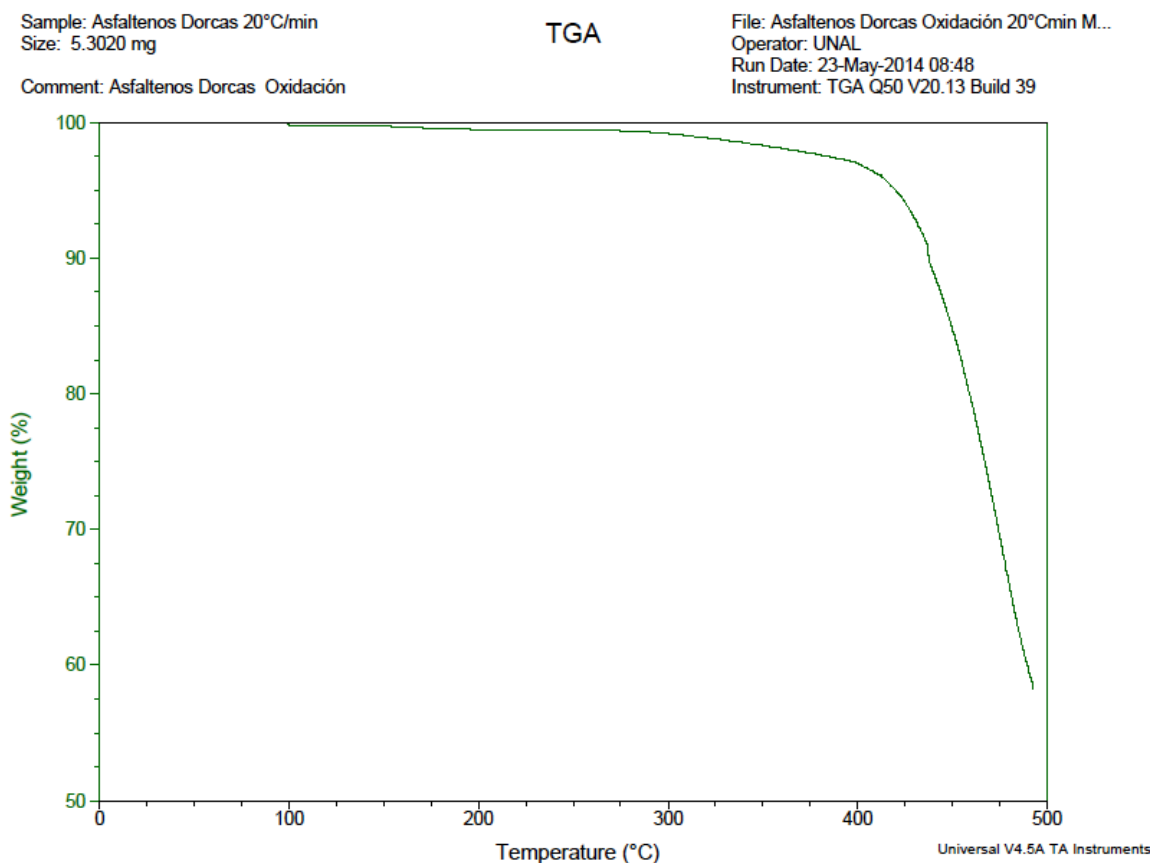


Figura 5. Curva termogravimetricas de asfáltenos crudo Dorcas TG

Esta figura corresponde al blanco que se realiza para obtener las temperaturas de descomposición de los asfáltenos con los cuales se está trabajando, para este caso se corrió con los asfáltenos del crudo Dorcas.

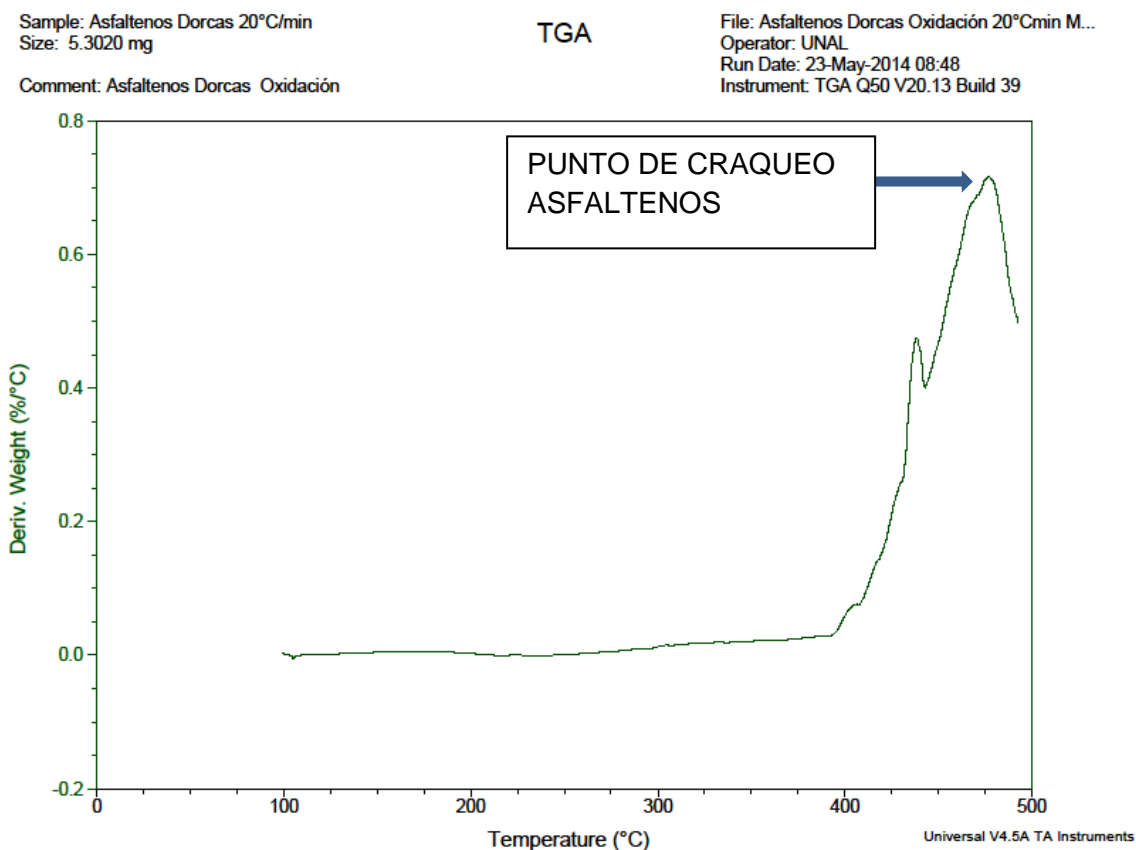


Figura 6. Curva termogravimetricas de asfáltenos crudo Dorcas DTG

La descomposición de los asfáltenos puede observarse para este caso en dos partes que incluyen la pérdida de grupos alquilo, seguido por el rompimiento de núcleos de moléculas de hidrocarburos poli aromáticos. Para esta investigación no se realizó a temperaturas más altas donde se produce la descomposición de coque. Esta decisión se toma debido a que en los procesos de inyección de vapor nunca se llegara a estas

temperaturas.

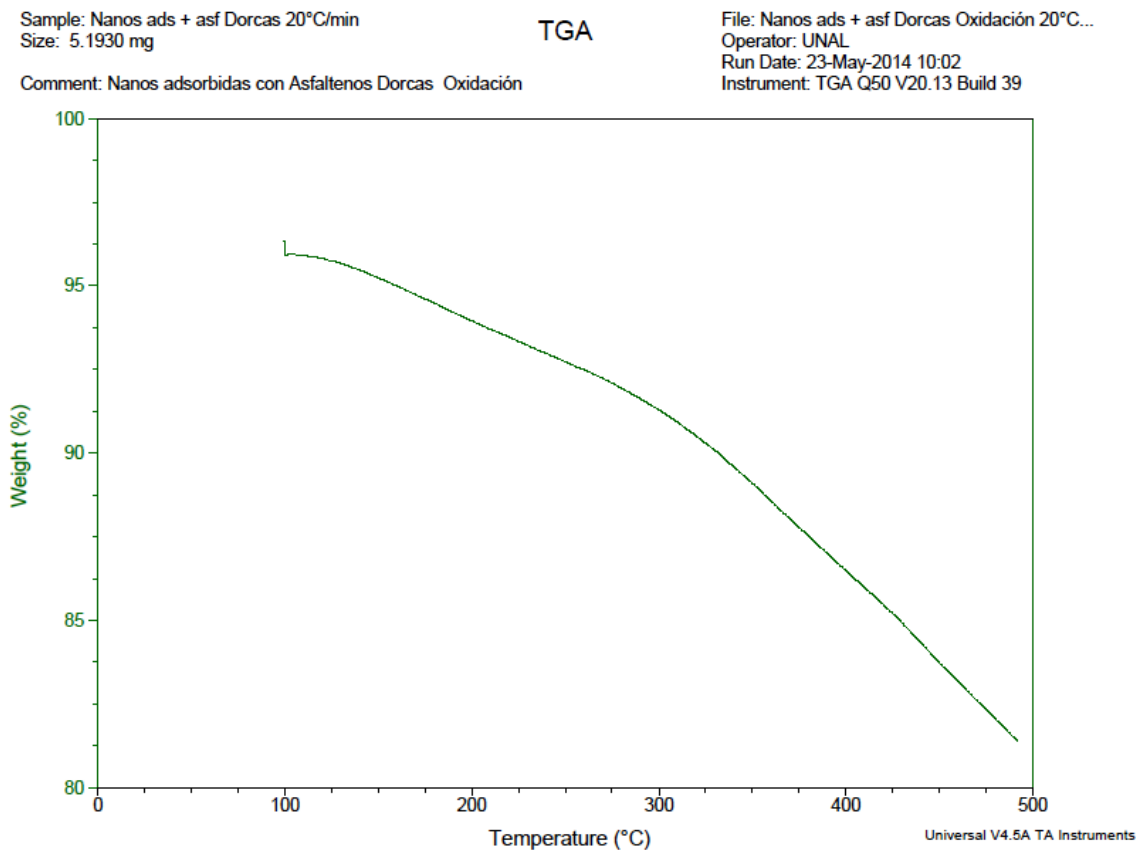


Figura 7. Curva termogravimetricas nanos adsorbidas con asfáltenos crudo Dorcas TG

En esta grafica se observa el perfil de adsorción de las nanoparticulas a los asfáltenos de Dorcas. Esta curva presenta una disminución de peso desde los 120 °C, esto se debe a que pudo haber humedad en la muestra que se evaporo a esta temperatura.

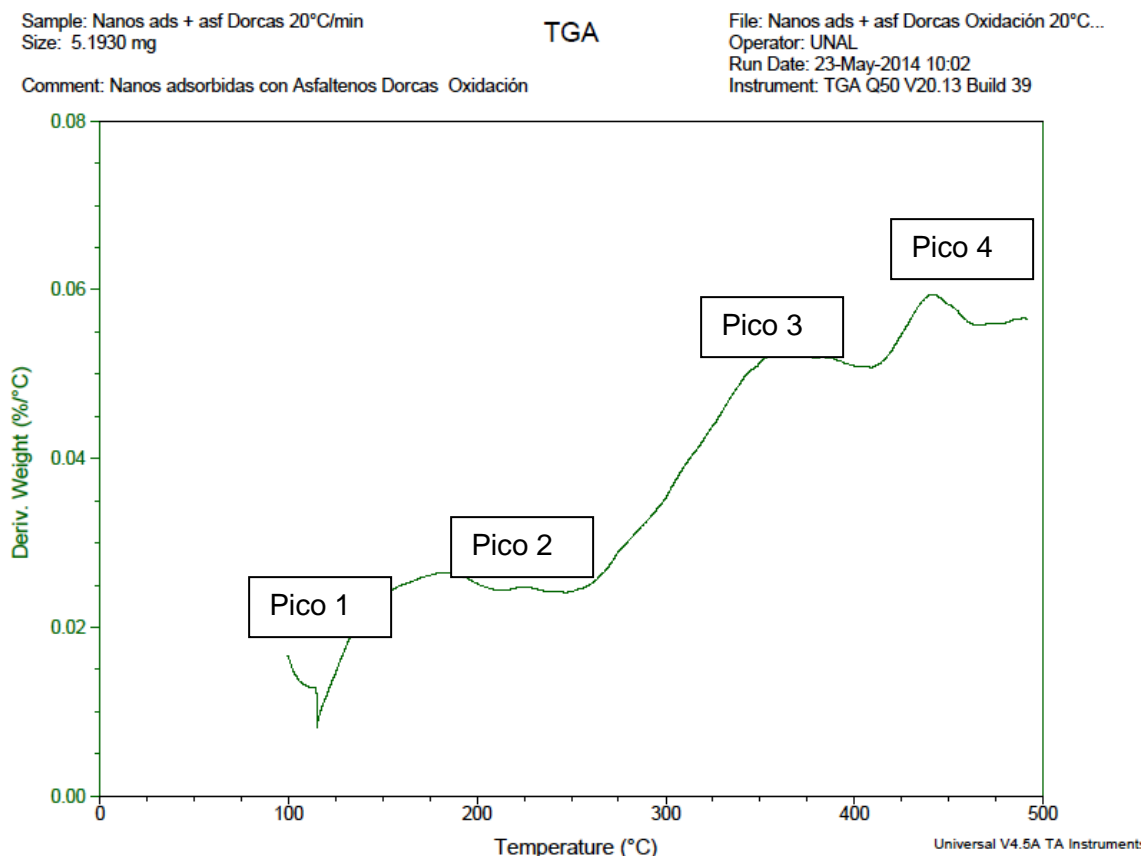


Figura 8. Curva termogravimetricas nanos adsorbidas con asfáltenos crudo Dorcas DTG

De la Figura 8 podemos observar que efectivamente las temperaturas de craqueo disminuyeron notablemente con respecto a la curva de asfáltenos vírgenes., esta disminución de energía necesaria es la que evaluaremos con la adición de vapor para llegar a estas temperaturas de 300°C y poder obtener un mejoramiento parcial.

Los asfáltenos en presencia de las nanopartículas alcanzan temperaturas más tempranas de conversión, en comparación con las temperaturas de conversión de los asfáltenos vírgenes. En la figura 7 no es claro puntos de pérdida de peso es por esto que se saca la segunda derivada y se obtiene la Figura 8. Al analizar la gráfica si se pueden observar diferentes picos el pico #1 equivalente a la T de 100°C lo podemos asociar a la pérdida de peso por la humedad del material. El pico # 2 se puede asociar a la falta de calcinación de los nanomateriales, a contaminantes no identificados que pueden perder peso a esas temperaturas o a una fracción de asfáltenos que logro craquear a esa temperatura de aprox 200°C. El Pico # 3 si corresponde al craqueo de los asfáltenos a una temperatura de 350°C y el ultimo pico el # 4 corresponde a asfáltenos

que no lograron adsorber a las nanopartículas a una T de 430°C, sin embargo este valor es inferior a la temperatura que tenemos de craqueo de los asfáltenos sin nanopartículas.

4. Montaje experimental para estudios de mejoramiento “*in-situ*”.

MATERIALES Y METODOS

Se diseña un montaje experimental en un Reactor el cual simulara las condiciones de presión y temperatura a las cuales se vera expuesto los fluidos en la formación, se emplea 500 ml de crudo pesado y 5 ml de Nanofluido PRNF B 5000™, un viscosímetro Brookfield, un medidor API y El microanálisis o Análisis Químico Elemental (AQE)

MONTAJE EXPERIMENTAL

Para representar el mejoramiento y el cambio en las propiedades del crudo, se diseña un montaje como el ilustrado en la figura 9, el cual consta de un cilindro en acero 316 para soportar este tipo de pruebas; en la parte superior cuenta con dos entradas de gas o para este caso vapor. El vapor se simulara agregando a la prueba 10 ml de agua. Además cuenta con un barómetro que registra hasta 5000 psi. Anexo a esto una camisa de cerámica que se encargara de calentar el cilindro hasta llegar a la temperatura que previamente se encontro con las pruebas realizadas en la termobalanza.

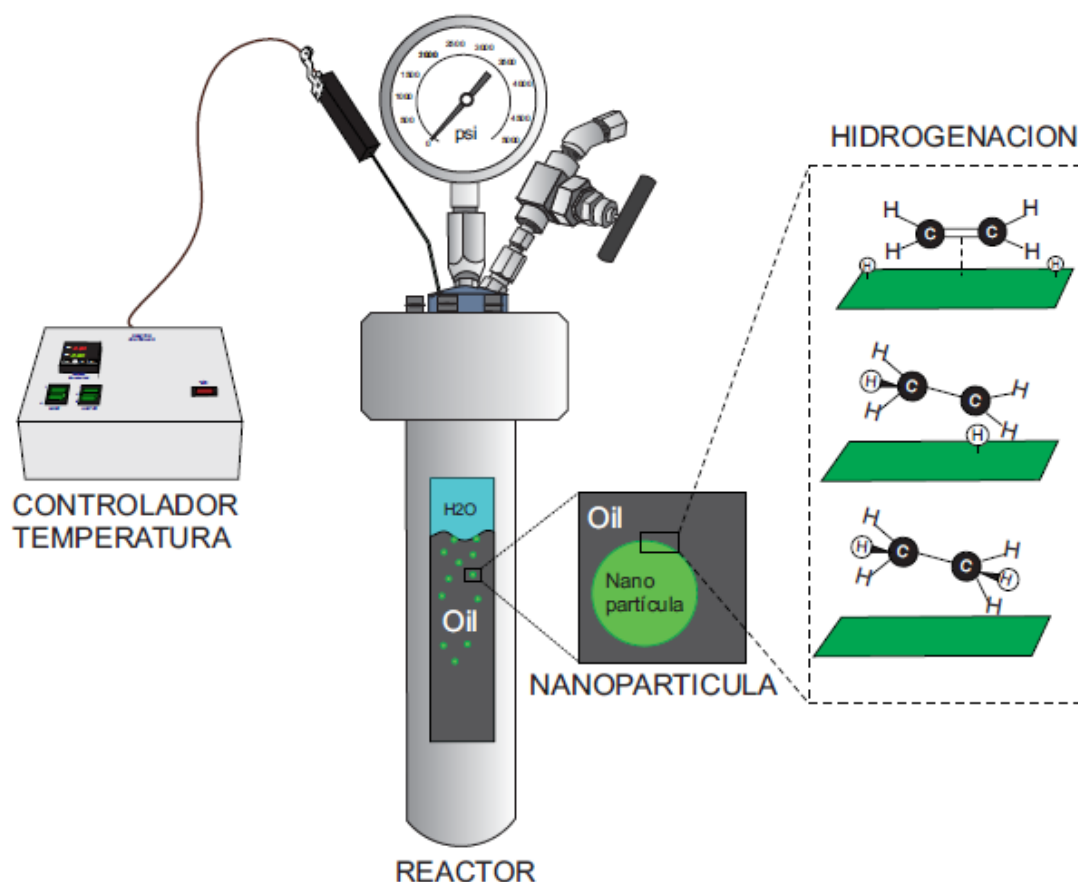


Figura 9. (a) Montaje experimental para determinar el mejoramiento in situ (b). Zoom de una nanopartícula dentro del crudo.(c) Proceso de hidrogenación en la superficie.

4.1 Prueba de mejoramiento en reactor Parr

Procedimiento

La prueba se realiza agregando al cilindro de acero 500 ml de crudo los cuales se caracterizaron previamente como se muestra en la Tabla 2. Luego se le adiciona el Nanofluido con una concentración inicial de 1000 ppm Posteriormente, se caracteriza para ver el cambio instantaneo es decir cuando se reporta la viscosidad se tomaran todos las medidas que puedan influir en el cambio de la viscosidad y poder analizar el cambio composicional. Por ultimo se cierra el cilindro para comenzar con el calentamiento del crudo. El agua al llegar a una temperatura de 100°C se convertira en vapor y tendremos

una condicion tal como en el yacimiento al realizarse procesos de inyeccion de vapor. Esta pureba se realizara por 8 horas para simular un ciclo largo de vapor.

Se realizó prueba para observar el comportamiento del producto PRNF B 5000™ con el CRUDO San Vicente en el reactor para simular el comportamiento de Temperatura y vapor en el sistema.

<i>Condiciones de la prueba</i>		<i>Caracterización del crudo</i>	
<i>Volumen</i>	<i>500 ml</i>	<i>°API</i>	<i>9</i>
<i>Fracción adicionada de PRNF B 5000™</i>	<i>0.01 %</i>	<i>%BSW</i>	<i>0,05</i>
<i>Temperatura de la Prueba:</i>	<i>320 °C</i>	<i>Viscosidad del Crudo (Blanco)</i>	<i>30200 cp. a 140°F</i>
<i>Tiempo de la prueba</i>	<i>8 horas</i>	<i>Viscosidad del Crudo + PRNF B5000™</i>	<i>22380 cp. 140°F</i>

Tabla 2. Condiciones de la prueba y Caracterización del crudo

5.Resultados

5.1 Análisis SARA y gravedad °API

Se realizaron pruebas SARA al crudo evaluado antes y después del craqueo térmico con y sin catalizadores para evaluar el upgrading llevado a cabo al interior del reactor. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 3.

Se obtuvo una disminución del 2 % en la cantidad de asfáltenos presentes en el crudo debido al craqueo térmico logrado en este tipo de componentes pesados los cuales son convertidas en otros componentes más livianos. El aumento en el % de componentes saturados y la disminución del % de aromáticos, da cuenta de la reacción de hidrogenación catalítica lograda en una fracción de los compuestos aromáticos “insaturados” que son convertidos en componentes saturados, aumentando así su % en

		DISMINUCIÓN % AROMÁTICOS				DISMINUCIÓN % ASFÁLTENOS				°API
MUESTRA	MÉTODO	SATURADOS	SD	AROMÁTICOS	SD	RESINAS	SD	ASFÁLTENOS	SD	
DESPUÉS M-D 20-4-15	IP 469	17,64	0,25	16,34	0,71	52,29	0,95	13,0	0,30	13
ANTES M-A 20-4-15	IP 469	13,90	0,23	18,58	1,28	52,48	1,05	15,0	0,15	9
		AUMENTO % SATURADOS								AUMENTO °API

la muestra. Con el mejoramiento del crudo se logra un aumento de la gravedad API del crudo de 9 a 13 grados.

Figura 10. Analisis SARA y gravedad API

5.2 Analisis Elemental C-H

El objetivo de realizar un analisis elemental es verificar el cambio en el contenido de Hidrogeno y el contenido de carbono, por la adicion de un agente donar de H_2 en el proceso de Hidrocrqueo catalitico. Para el caso del carbono se presento una reduccion del 2% en el contenido, la cual pudo deberse a generacion de CO_2 durante la reaccion

Muestra	N%	C%	H%	S%
Blanco antes	0,60	88,18	8,80	2,42
Después del hidrocrqueo catalítico	0,69	86,36	10,55	2,40

Tabla 3. Analisis elemental del crudo evaluado antes y despues del proceso de hidrocrqueo catalitico.

5.3 Analisis Reológico

Se obtuvo una reduccion del 95% en la viscosidad del crudo a temperaturas constantes, despues de ser sometidas al hidrocrqueo catalitico, lo cual da cuenta de una disminucion parcial de los componenetes mas pesados del crudo que dan viscosidad al fluido, los cuales son convertidos en otros componentes mucho mas livianos y ligeros. Los valores en viscosidad fueron obtenidos a temperatura ambiente 74°F y temperatura de yacimiento de 140°F.

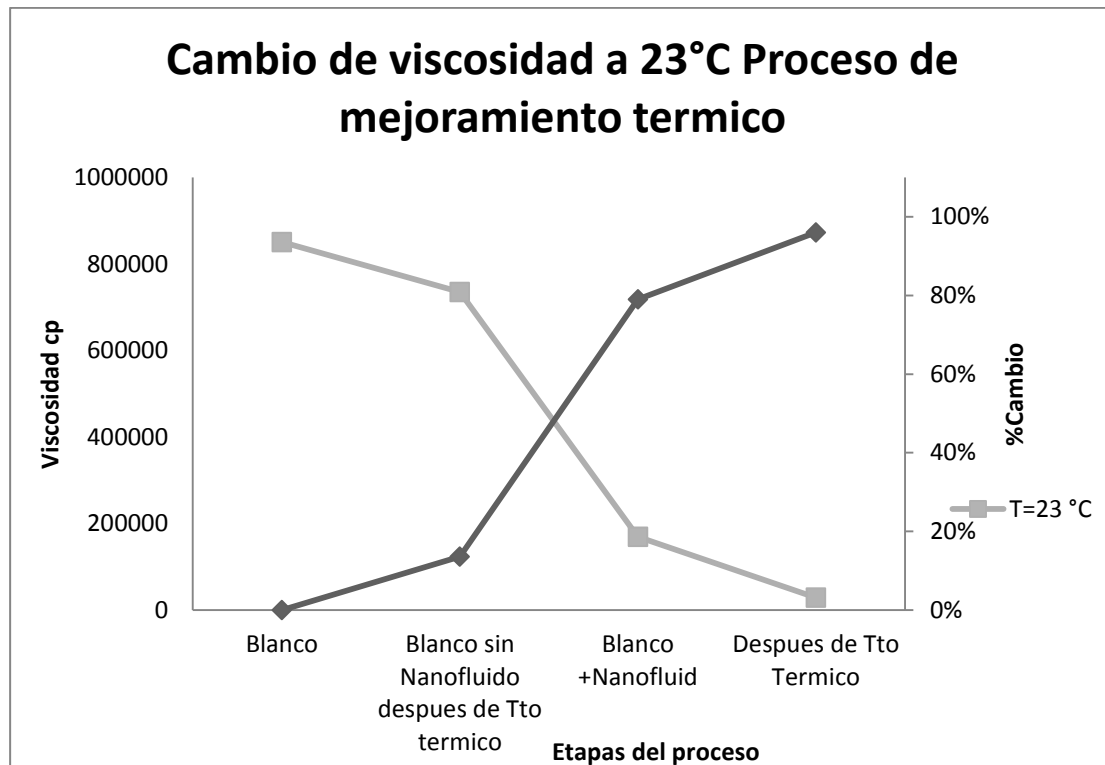


Figura 11. Valores y % de cambio en la reduccion de la viscosidad de las muestras de crudo a temperatura ambiente.

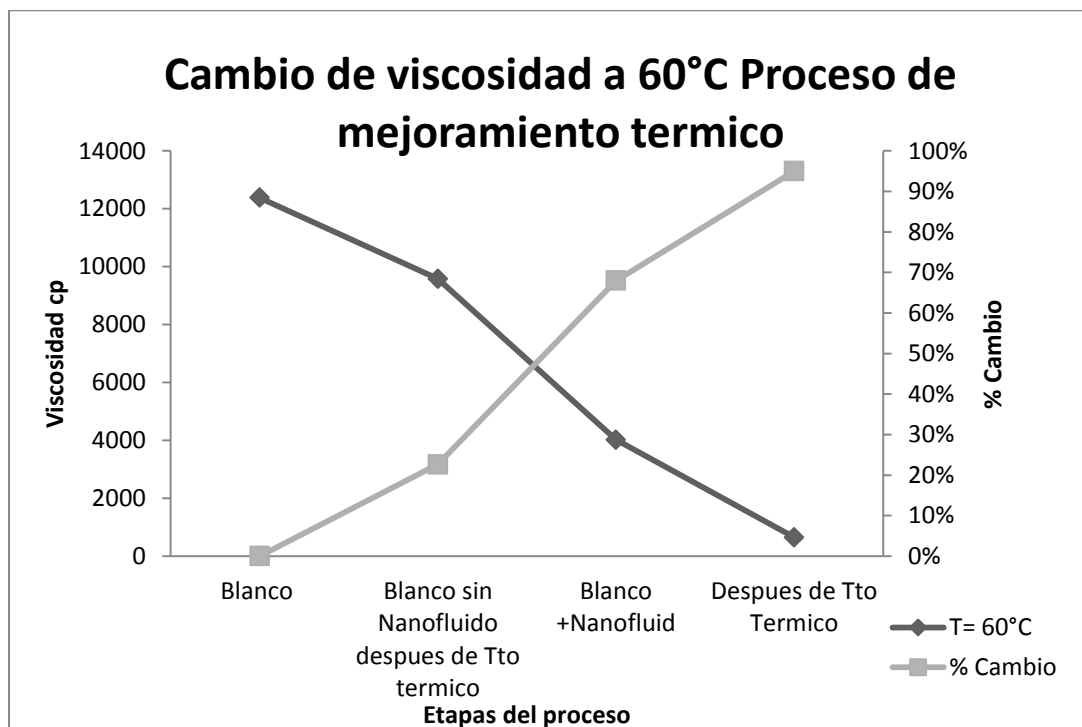


Figura 12. Valores y % de cambio en la reduccion de la viscosidad de las muestras de crudo a temperatura de linea de produccion

Los valores de viscosidad están discriminados en 4 valores el primer valor o blanco corresponde a la medida de viscosidad tomada de la muestra de campo. El segundo valor corresponde al crudo cuando se somete a tratamiento térmico pero sin la adición de Nanocatalizadores. El tercer valor corresponde a la viscosidad del crudo con la adición de un nanofluido y por último el cuarto valor corresponde al valor de viscosidad después del tratamiento térmico y la adición de Nanopartículas. De allí se observa que esto cambiaría toda la composición del crudo.

En la figura 13. Y 14 se observa una reducción de la viscosidad del 95% a temperatura constante, se tomó la viscosidad a 60°C como temperatura de la línea de producción y a 23 °C como temperatura de transporte.

Es importante hacer énfasis en que estos cambios de viscosidad se mantuvieron después de someter el crudo a hidrocraqueo catalítico, lo cual da cuenta de una disminución parcial de los componentes más pesados del crudo que dan viscosidad al fluido, los cuales son convertidos en otros componentes mucho más livianos y ligeros.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

- El proceso de hidrocrackeo catalítico logra un mejoramiento parcial del crudo sometido a este tipo de reacciones a las condiciones evaluadas de temperatura, presión y cantidad de nanofluido utilizado para la prueba.
- El mejoramiento del crudo pesado resulto ser efectivo con una concentración del **0,01% fado** de nanofluido PRNF B 5000™ utilizado. Esto a nivel económico representa un factor de gran importancia ya que hace viable la aplicación masiva a varios pozos sin que se tengan que realizar inversiones muy cuantiosas
- La reducción en el valor de viscosidad fue del **96% y 95%** asociado al mejoramiento o cambio composicional del crudo con la reacción catalítica. Este valor de viscosidad no cambio con el tiempo y después de realizada la prueba visualmente el crudo se percibía de manera diferente es decir, más fluido.
- El aumento en la cantidad de saturados y aromáticos da cuenta del proceso de hidrogenación y craqueo catalítico logrado en este tipo componentes del crudo, la disminución en el contenido de Carbonos se dejara para futuras investigaciones sobre el tema. Ya que el planteamiento de la prueba no permite examinar los gases que se formaron en la reacción.
- La gravedad API tuvo un incremento de 4 grados lo que representa un crudo de un valor mayor para venta en refinería y que puede transportarse de una manera más económica pues se evita la adición de diluyentes como la Nafta.

- Con las curvas TGA se reconocieron temperaturas de craqueo más bajas lo que permitió para la prueba en el reactor definir una temperatura de operación estable y hacer el proceso más efectivo.

6.2 Recomendaciones

- Este primer acercamiento a la utilización de nanopartículas para asistir procesos térmicos podrían complementarse en un futuro para emprender investigaciones similares o fortalecer la investigación realizada con pruebas “Simdis” (destilación simulada) y desplazamientos en núcleos para observar las interacciones roca fluido y analizar posibles problemas que se puedan presentar en el yacimiento.
- Es importante analizar los gases producidos en la reacción ya que el reactor utilizado no estaba conectado a ningún instrumento que pudiera realizar esta función. Se espera en futuras investigaciones se analice la composición de los gases para garantizar la seguridad de la operación tanto en superficie como en fondo.

Bibliografía

- [1] L. C. Castañeda, J. a D. Muñoz, and J. Ancheyta, "Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils," *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 248–273, 2014.
- [2] H. Alboudwarej, J. Felix, and S. Taylor, "La importancia del petróleo pesado," *Oilf. ...*, pp. 38–59, 2006.
- [3] International Energy Agency, "World Energy Investment Outlook," *Int. Energy Agency, Paris, Fr.*, vol. 23, p. 329, 2003.
- [4] P. Comprar, A. L. Detal, O. A. L. Mayor, and E. Y. O. Productos, *Ingeniería Aplicada de Yacimientos Petrolíferos*. .
- [5] M. Paris de Ferrer, "Fundamentos de Ingenieria de Yacimientos Magdalena." p. 588, 2009.
- [6] D. Enhanced and O. Recovery, "Defining Enhanced Oil Recovery."
- [7] G. Maya, R. Castro, A. Lobo, A. Ordóñez, J. Sandoval, D. Mercado, C. Soto, H. H. Pérez, and S. A. Ecopetrol, "Estatus de la recuperación mejorada de petróleo en colombia," no. Vmm, pp. 1–4, 2008.
- [8] The International Council on Clean Transportation, "Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultra bajo de azufre," p. 45, 2011.
- [9] M. Trujillo Portillo, D. Mercado Sierra, G. Maya, R. Castro Garcia, C. Soto, H. Perez, and V. Gomez, "Selection Methodology for Screening Evaluation of Enhanced-Oil-Recovery Methods," *Proc. SPE Lat. Am. Caribb. Pet. Eng. Conf.*, p. 139222, 2010.
- [10] P. Egermann, N. Doerler, M. Fleury, J. Behot, F. Deflandre, and R. Lenormand, "Petrophysical Measurements From Drill Cuttings: An Added Value for the Reservoir Characterization Process," *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2006.
- [11] J. ANCHEYTA, *Modeling and simulation of Catalytic reactors for Petroleos Refining*. CANADA, 2011.
- [12] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1566–1570, Apr. 2011.
- [13] P. R. Zabala, SPE, E. Mora, SPE, Ecopetrol, O.F. Botero, C. Cespedes, L. Guarin, Ecopetrol; C.A. Franco, SPE, QP; F.B. Cortes, U. Nacional de Colombia; J. E.

- Patino, N. Ospina, "Nano-Technology for Asphaltenes Inhibition in Cupiagua South Wells." IPTC, QATAR, 2014.
- [14] E. R.D. ZABALA, Ecopetrol; C.A. FRANCO, Ecopetrol; J.F. ZAPATA, Ecopetrol; F. B. CORTÉS, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín; C.A. FRANCO, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín; BAHAMON, Ecopetrol; PIEDRAHITA, Ecopetrol; HENAO, Ecopetrol; "Paper_The Use of Nanofluids to Improve Oil Mobility in Heavy Crude Reservoirs (2)." 2013.
- [15] *PE_05045_2 STEAM FLOODING (1).pdf*. .
- [16] M. Prats, *Thermal Recovery*. H.L. Doherty Memorial Fund of AIME, 1982.
- [17] R. L. Treballe, J. P. Chalot, and R. Colmenares, "The Orinoco Heavy-Oil Belt Pilot Projects and Development Strategy." Society of Petroleum Engineers.
- [18] H. Adams and A. M. Khan, "Steam Displacement Pilot," pp. 95–100, 1969.
- [19] W. K. Dietrich, "Design Criteria for Completion of Steam Injection Wells," 1968.
- [20] M. Prats, "Chapter 12 Operational Aspects of Steam Injection Processes," in *Enhanced Oil Recovery, II Processes and Operations*, vol. Volume 17, G. V. C. and T. F. Y. B. T.-D. in P. S. Erle C. Donaldson, Ed. Elsevier, 1989, pp. 351–400.
- [21] R. Castro, G. Maya, D. Mercado, M. Trujillo, C. Soto, H. Pérez, and a Lobo, "Enhanced Oil Recovery (EOR) Status - Colombia," *Spe* 139199, 2010.
- [22] F. Hongfu, L. Yongjian, Z. Liying, and Z. Xiaofei, "The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes," *Fuel*, vol. 81, pp. 1733–1738, 2002.
- [23] A. Shah, R. Fishwick, J. Wood, G. Leeke, S. Rigby, and M. Greaves, "A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading," pp. 700–714, 2010.
- [24] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almao, "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges," *Appl. Energy*, vol. 133, pp. 374–387, 2014.
- [25] T. N. Nasr, G. Beaulieu, H. Golbeck, and G. Heck, "Novel Expanding Solvent-SAGD Process &ES-SAGD""
- [26] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. R. Pereira-almao, "In situ Upgrading of Athabasca Bitumen Using Multimetallic Ultra-Dispersed Nanocatalysts in an Oil-Sands-Packed Bed Column : Part 1 , Produced Liquid Quality Enhancement," 2013.

- [27] P. Pereira-Almao and S. Larter, "An Integrated Approach to On Site In Situ Upgrading." World Petroleum Congress.
- [28] S. Mokhatab, M. A. Fresky, and M. R. Islam, "Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P."
- [29] F. B. Cortés, J. M. Mejía, M. a. Ruiz, P. Benjumea, and D. B. Riffel, "Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel," *Energy and Fuels*, vol. 26, pp. 1725–1730, 2012.
- [30] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 3, pp. 1327–1332, Nov. 2011.
- [31] Y. Hamed Shokrlu and T. Babadagli, "Effects of Nano-Sized Metals on Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen During Thermal Applications." Society of Petroleum Engineers.
- [32] J. Greff and T. Babadagli, "Catalytic Effects of Nano-Size Metal Ions in Breaking Asphaltene Molecules during Thermal Recovery of Heavy-Oil." Society of Petroleum Engineers.
- [33] L. Hendraningrat, Y. Souraki, and O. Torsater, "Experimental Investigation of Decalin and Metal Nanoparticles-Assisted Bitumen Upgrading During Catalytic Aquathermolysis." Society of Petroleum Engineers.
- [34] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. a. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, pp. 408–414, Mar. 2013.
- [35] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 6, pp. 2899–2907, Apr. 2013.
- [36] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. a. Ruiz, "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 7, pp. 3659–3665, Jun. 2013.
- [37] B. Lindström and L. J. Pettersson, "A brief history of catalysis," *Cattech*, vol. 7, no. 4, pp. 130–138, 2003.
- [38] F. Vi and S. Febrero, "Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición," 2008.
- [39] C. H. Apter, "Chapter 2 Hydrogenations," vol. 6, pp. 29–94.

- [40] R. Morrison and R. Boyd, "Química Organica," p. 1508, 1998.
- [41] P. Šimon, A. Čelkova, and S. Šchmidt, "A simplified Horiuti-Polanyi scheme for the hydrogenation of triacylglycerols," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 68, no. 2, pp. 74–78, 1991.
- [42] B. Mattson, W. Foster, J. Greimann, T. Hoette, N. Le, A. Mirich, S. Wankum, A. Cabri, C. Reichenbacher, and E. Schwanke, "Heterogeneous Catalysis: The Horiuti–Polanyi Mechanism and Alkene Hydrogenation," *J. Chem. Educ.*, vol. 90, no. 5, pp. 613–619, May 2013.
- [43] F. G. Hern, "Determinacion de la energia de activacion para la reaccion de $H + H_2$ mediante el calculo de superficie de energia potencial," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 49, no. 3, pp. 264–270, 2003.
- [44] U. De Provence, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. .
- [45] S. Energeticos, *Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos*. 2009.
- [46] I. Langmuir, "THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918.
- [47] C. S. Suci, "Nanoparticles, and a Method of Sol-Gel Processing." Google Patents, 19-Mar-2009.
- [48] M. Nano, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño," vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.
- [49] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.
- [50] L. Hendraningrat and O. Torsaeter, "Unlocking the Potential of Metal Oxides Nanoparticles to Enhance the Oil Recovery." Offshore Technology Conference.
- [51] P. S. Analyzer, "nanoQ," no. 1. 2011.
- [52] C. C. Miller, "The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 106, no. 740, pp. 724–749 CR – Copyright 1924 The Royal Soci, Dec. 1924.
- [53] C. a. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 168–177, 2014.

-
- [54] W. Jia, J. Mclachlan, J. Xu, S. M. Tadayyon, P. R. Norton, and S. H. Eichhorn, "Characterization of Au and Pd nanoparticles by high-temperature TGA – MS," vol. 1005, pp. 998–1005, 2006.
- [55] N. N. Nassar, A. Hassan, L. Carbognani, F. Lopez-Linares, and P. Pereira-Almao, "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes," *Fuel*, vol. 95, pp. 257–262, May 2012.